

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**„Fluorosiarczany(VI), trifluorometanosulfoniany i
heksafluoroantymoniany(V) wybranych metali – synteza, struktura
krystaliczna i właściwości fizykochemiczne”**

autor: mgr Tomasz Michałowski

promotor: prof. dr hab. Wojciech Grochala

Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych

Celem pracy było otrzymanie i scharakteryzowanie właściwości fizykochemicznych nowych materiałów, w szczególności wybranych soli superkwasów – fluorosiarczanów(VI), triflanów i heksafluoroantymonianów(V).

Superkwasami nazywane są związki wykazujące większą zdolność protonowania niż 100% czysty kwas siarkowy. Termin "superkwas" wykorzystał jako pierwszy w 1927 roku James Bryant Conant. Większość związków, które zalicza się do superkwasów zawiera w swoim składzie fluor, co wynika z silnego ściągania gęstości elektronowej na atom tego pierwiastka. Powoduje to zmniejszanie gęstości elektronowej na protonie, co osłabia wiązanie między protonem a resztą cząsteczki i w konsekwencji ułatwia dysocjację (odprotonowanie). Oznacza to także, że anion takiego kwasu jest słabo-koordynujący (ang. *WCA*, *Weakly Coordinating Anion*). Znane są również superkwasy nie zawierające w swoim składzie fluoru, takie jak 100% kwas nadchlorowy lub pirosiarkowy.

Superkwasy należą one do związków bardzo silnie żrących oraz skrajnie reaktywnych chemicznie. W związku z tym praca z superkwasami wymaga stosowania specjalistycznego wyposażenia i odpornych chemicznie naczyń laboratoryjnych, a także utrzymywania obojętnej chemicznie atmosfery bez dostępu do wilgoci. Z tego powodu badania nad superkwasami nie są powszechnie prowadzone w środowisku naukowym. Np., aż do ostatnich lat nieznane były struktury i właściwości niektórych quasi-dwuskładnikowych soli superkwasów. Skalę braku informacji dotyczących właściwości i struktur superkwasów w literaturze obrazuje m.in. fakt, że podczas poszukiwań literaturowych w bazie Web of Science znajduje się zazwyczaj o trzy rzędy wielkości mniej artykułów opisujących sole superkwasu niż jego niesuperkwasowego odpowiednika, jak pokazuje przykład kwasów fluorosiarkowego i siarkowego.

Mimo problemów związanych z zapewnieniem odpowiedniego środowiska prowadzenia reakcji i odpornej chemicznie aparatury, superkwasы znajdują liczne zastosowania w praktyce laboratoryjnej i w przemyśle, między innymi jako katalizatory, silne środki fluorujące, ekstremalnie silne utleniacze czy też związki pozwalające na stabilizację nietypowych wysokich stopni utlenienia. Związki superkwasów znajdują również zastosowanie przemysłowe jako odczynniki stosowane przy produkcji biosensorów, ogniw i akumulatorów.

W ramach moich badań przeprowadziłem syntezy i dokonałem charakterystyki następujących soli superkwasów: prostych quasi-dwuskładnikowych fluorosiarczanów sodu, rubidu, talu(I) i srebra(I), fluorosiarczanu o mieszanej walencyjności srebro(I)-srebro(II), fluorosiarczanów o mieszanych kationach – w tym przypadku metali alkalicznych (sodu, potasu, rubidu i cezu) i srebra(II), a także triflanu srebra(I) i heksafluoroantymonianu srebra o mieszanej wartościowości srebro(I)-srebro(II) – łącznie opisanych zostało trzynaście soli, przy czym dla wszystkich udało się wyznaczyć ich komórki elementarne, zaś dla ośmiu z nich możliwe było pełne rozwiązanie ich struktur krystalicznych.

Zsyntezowane związki zostały następnie scharakteryzowane z użyciem szeregu metod instrumentalnych takich jak dyfrakcja rentgenowska na proszkach, spektroskopia IR, Ramana i UV-VIS, analiza termiczna w postaci TGA/DSC/FTIR/MS oraz badania ich właściwości magnetycznych z użyciem magnetometru SQUID.

Dla zbadanych związków udało się zaobserwować dużą różnorodność struktur krystalicznych, przy czym dla niektórych z nich struktura krystaliczna jest unikatowa t.j. nie była obserwowana wcześniej w danej rodzinie związków. Na przykład wśród quasi-dwuskładnikowych soli kwasu HSO_3F fluorosiarczan sodu jako jedyny krystalizuje w układzie heksagonalnym, zaś fluorosiarczan srebra(I) wykazuje złożoną strukturę, której nie obserwowano dla żadnego innego związku nieorganicznego. Również wśród bardziej złożonych zbadanych tu związków obserwuje się ciekawe struktury i właściwości fizykochemiczne – np. fluorosiarczan srebra o mieszanej wartościowości - $\text{Ag}_2\text{Ag(II)(SO}_3\text{F)}_4$ wykazuje złożoną komórkę elementarną, w której można zaobserwować nieskończone łańcuchy $\text{Ag(II)(SO}_3\text{F)}^+$ odpowiedzialne za jednowymiarowe antyferromagnetyczne właściwości tego związku, zaś w przypadku fluorosiarczanu o mieszanych kationach sól srebro(I) – $(\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.95})(\text{Ag}_{0.65}\text{Na}_{0.35})\text{Ag(II)(SO}_3\text{F)}_4$ – ma miejsce częściowe podstawienie kationów srebra kationami sodu, lecz zachodzi ono preferencyjnie dla jednej z pozycji w komórce. Z kolei $\text{Ag}_3(\text{SbF}_6)_4$ - heksafluoroantymonian srebra (I/II) - jest jedynym znanym

obecnie związkiem w którego strukturze krystalicznej zaobserwować można nieporządek na pozycjach kationowych mimo zdecydowanie różnych rozmiarów i preferencji koordynacyjnych kationów Ag(I) i Ag(II).

Oprócz interesujących aspektów struktur krystalicznych, w przypadku niektórych zsyntezowanych związków obserwuje się ciekawe właściwości fizykochemiczne. W przypadku triflanu srebra(I) – AgSO_3CF_3 – w profilu kalorymetrycznym można zauważyć ciekawą sekwencję strukturalnych przejść fazowych poprzedzających topnienie, zaś AgSO_3F cechuje anomalnie niska jak na związki jednowartościowego srebra temperatura topnienia równa 156°C .

W wyniku moich badań została potwierdzona zdolność anionów pochodzących od superkwasów do stabilizowania związków srebra na nietypowych wysokich stopniach utlenienia (dzięki uzyskaniu ośmiu różnych tego typu związków, dość stabilnych termicznie). Znaczna część tych związków, ze szczególnym uwzględnieniem $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ oraz fluorosiarczanów o mieszanych kationach, wykazuje interesujące właściwości magnetyczne wynikające z obecnych w ich strukturach krystalicznych nieskończonych łańcuchów zawierających kationy paramagnetycznego srebra(II). Co więcej, w mojej pracy doktorskiej opisałem dwa związki zawierające srebro o mieszanej walencyjności Ag(I)/Ag(II) – $\text{Ag}_2\text{Ag(II)(SO}_3\text{F)}_4$ i $\text{Ag}_3(\text{SbF}_6)_4$ (łącznie z nimi w literaturze opisanych jest na chwilę obecną takich związków zaledwie pięć).

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie w ramach pracy doktorskiej badań zostały zaprezentowane w sześciu oryginalnych publikacjach naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

.